

Preparation of pseudoionones

Patent number: EP0295361
Publication date: 1988-12-21
Inventor: MITCHELL PETER W D
Applicant: UNION CAMP CORP (US)
Classification:
- international: C07C45/74; C07C49/203
- european: C07C45/74; C07C49/203
Application number: EP19880102073 19880212
Priority number(s): US19870062884 19870616

Also published as:

- US4874900 (A1)
- JP1016739 (A)
- EP0295361 (A3)
- EP0295361 (B1)

Cited documents:

- EP0062291
- US3840601
- GB733650
- EP0216151

[Report a data error here](#)**Abstract of EP0295361**

A process is provided for the preparation of pseudoionones by the condensation reaction of citral with a ketone in the presence of lithium hydroxide catalyst.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Publication number:

0 295 361
A2



EUROPEAN PATENT APPLICATION

(2) Application number: 88102073.9

(6) Int. Cl.⁴ C07C 45/74 , C07C 49/203

(22) Date of filing: 12.02.88

(33) Priority: 16.06.87 US 62884

(7) Applicant: Union Camp Corporation
1600 Valley Road
Wayne New Jersey 07470(US)

(43) Date of publication of application:
21.12.88 Bulletin 88/51

(72) Inventor: Mitchell, Peter W. D.
106 Lancaster Road
Freehold New Jersey(US)

(84) Designated Contracting States:
DE FR GB IT NL

(74) Representative: Boeters, Hans Dietrich, Dr. et al
Boeters & Bauer, Patentanwälte
Thomas-Wimmer-Ring 14
D-8000 München 22(DE)

(54) Preparation of pseudolimonones.

(55) A process is provided for the preparation of pseudolimonones by the condensation reaction of citral with a ketone in the presence of lithium hydroxide catalyst.

EP 0 295 361 A2

PREPARATION OF PSEUDOIONONES

BACKGROUND OF THE INVENTION

5

Field of The Invention

The invention relates to an improved process for preparing ketones, and more particularly relates to an
10 improved process for preparing pseudoionones by the condensation of citral and a ketone.

Brief Description of The Prior Art

15 The prior art is replete with descriptions of methods and procedures for preparing pseudoionones by the condensation of citral with a ketone. Exemplary of such descriptions are those pertaining to the condensation of citral with acetone to prepare pseudoionone..

Pseudoionone, also known as 6,10-dimethyl-3,5,9-undecatrien-2-one, is an unsaturated ketone useful as an intermediate in the synthesis of vitamin A and odorants (such as ionone). A number of synthetic routes 20 for its preparation have been developed. Some of these routes, which give a less pure product, are based on treatment of oil of lemon grass and acetone with bleaching powder, cobalt nitrate, and alcohol [Ziegler, J. Prakt. Chem. [2] 57, 493 (1898); Tiemann, Ber. 31, 2313 (1898); Haarman, Riemer & Co., German Patent 73,089].

The route which has been used in the prior art to make relatively pure product is based on 25 condensation of citral with acetone in the presence of a condensation catalyst. The condensation catalysts which have been used have been solutions of bases in solvents, usually in water or alcohol. A number of these prior art processes are summarized in Organic Syntheses, Collective volume 3, 750 and utilize as bases aqueous barium hydroxide, a solution of sodium ethoxide in ethanol, metallic sodium (which is predissolved in alcohol according to the primary reference), and alcoholic sodium hydroxide. U.S. Patent 30 3,480,677 to Meuly et al. (Nov. 25, 1969) cites the use of aqueous sodium hydroxide in the condensation of citral with acetone, and U.S. Patent 3,840,677 to Gradeff (Oct. 8, 1974) cites the use of solutions of sodium hydroxide or sodium alkoxide in the condensation of citral with a ketone. The use of an aqueous sodium hydroxide solution as the catalyst for the citral-acetone condensation reaction has been commercially practiced. These prior art processes provide relatively impure crude products which must be purified by a 35 painstaking and costly washing operation followed by a fractional distillation which must be done very carefully to remove close boiling by-products. Moreover, this requirement for distillation exposes the product to prolonged heating with formation of more by-products. The decomposition during distillation is aggravated by the presence of either the alkaline catalyst or any acid used to remove the alkaline catalyst. Moreover, the processes of the prior art generally have given satisfactory yields only with the use of a large 40 excess of acetone, typically 10-20 moles per mole of citral, thus cutting down the space yield of the process and requiring a large and costly plant for a commercial scale of production.

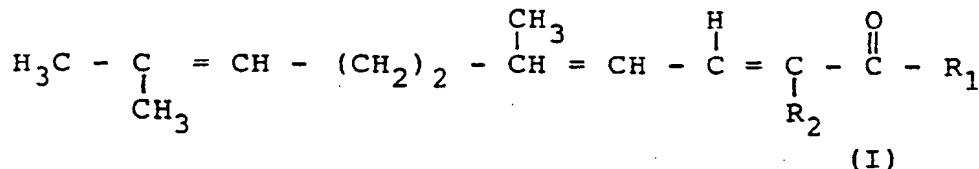
The method of the present invention makes available a process for the preparation of pseudoionones with improved yields, at a rapid rate, and with simplified process operations. The product obtained is of a relatively high purity.

45 The method of the present invention also has a number of other important advantages. Namely, it simplifies a following distillation requirement since the crude product is of high assay with less foreshot and less high boiling residues to be removed. Lower quantities of isocitral aldols are produced as by-products with consequent fewer high boiling by-products to be separated. It also permits a simple filtration removal of the unused catalyst, allowing at least part of it to be recycled. Also, it allows the unused excess ketone to 50 be recovered in a substantially anhydrous state (when the process is carried out under anhydrous conditions) facilitating recycle. The method of the invention is readily adaptable to continuous operation, using a packed column of catalyst, or a stirred vessel operated in continuous mode.

SUMMARY OF THE INVENTION

The invention comprises a method of preparing pseudoionones of the formula:-

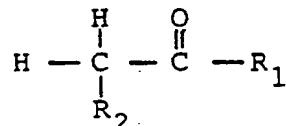
5



10

wherein R₁ represents hydrocarbyl of from 1 to 25 carbon atoms, inclusive; R₂ independently is selected from the group consisting of hydrogen and aliphatic hydrocarbyl of 1 to 10 carbon atoms, inclusive; and R₁ and R₂ when taken together with the two adjacent carbon atoms to which they are attached are members of an alicyclic ring, which comprises: the condensation of citral with a ketone of the formula:-

20



(II)

25

wherein R₁ and R₂ have the meanings previously ascribed to them; in the presence of a catalytic proportion of lithium hydroxide.

30

The term "hydrocarbyl" as used herein means the monovalent moiety obtained upon removal of a hydrogen atom from a parent hydrocarbon. Representative of hydrocarbyl are alkyl of 1 to 25 carbon atoms, inclusive, such as methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, undecyl, decyl, dodecyl, octadecyl, nonadecyl, eicosyl, heneicosyl, docosyl, tricosyl, tetracosyl, pentacosyl and the isomeric forms thereof; aryl of 6 to 25 carbon atoms, inclusive, such as phenyl, tolyl, xylyl, napthyl, biphenyl, tetraphenyl and the like; aralkyl of 7 to 25 carbon atoms, inclusive, such as benzyl, phenethyl, phenpropyl, phenbutyl, phenhexyl, naphthoethyl and the like; cycloalkyl of 3 to 8 carbon atoms, inclusive, such as cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl, cyclooctyl and the like; alkenyl of 2 to 25 carbon atoms, inclusive, such as vinyl, allyl, butenyl, pentenyl, hexenyl, octenyl, nonenyl, decenyl, undecenyl, dodecenyl, tridecenyl, pentadecenyl, octadecenyl, pentacosynyl and isomeric forms thereof.

35

The method of the invention is particularly advantageous for preparing pseudoionone, methylpseudoionone, dimethylpseudoionone and ethylpseudoionone.

40

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS OF THE INVENTION

45

The method of the invention may be carried out by bringing the reactants together in stoichiometric proportions to effect condensation. Preferably a molar excess of the ketone of formula (II) is employed. Advantageously the mole ratio of ketone (II) to citral is from about 2:1 to 100:1; preferably 4:1 to 50:1.

50

Citral, also known as 3,7-dimethyl-2,6-octadienal is a constituent of oil of lemongrass and also present in oils of verbena, lemon, and orange. It may be synthesized from isoprene or acetylene in several steps. Natural citral is a mixture of cis and trans isomers (Z and E isomers by newer nomenclature) also known as nerol and geranial. Either isomer or a mixture of both in any proportion may be used in the process of the invention; likewise either the natural or synthetic citral may be employed.

55

The ketones of the formula (II) given above are also well known as are methods of their preparation. Preferred ketones of formula (II) are those wherein R₁ and R₂ are independently selected from the group consisting of branched or linear, saturated or unsaturated, aliphatic or cycloaliphatic hydrocarbyl of from 1 to 20 carbon atoms, inclusive (most preferably 1 to 16 carbon atoms).

60

Representative of preferred ketones of the formula (II) are: acetone, methyl ethyl ketone, methyl n-propyl ketone, methyl isopropyl ketone, methyl n-butyl ketone, methyl isobutyl ketone, methyl tert-butyl ketone, diethyl ketone, diacetyl, 2-methyl-2-hepten-6-one, acetophenone, cyclohexanone, cyclohexyl ethyl ketone, benzyl methyl ketone, methyl propenyl ketone, ethyl propenyl ketone, mesityl oxide, propyl

propenyl ketone, isobutylideneacetone, 2-methyl-2,4-heptadien-6-one, β -ionone, farnesylacetone and geranylacetone.

The process of the invention may be carried out under anhydrous conditions or in the presence of water, preferably under substantially anhydrous conditions.

5 The catalyst, lithium hydroxide, employed in the method of the invention is a well known compound, commercially available. The catalyst may be employed in its anhydrous or its hydrated forms.

Lithium hydroxide monohydrate is a catalyst most preferred because of an associated higher yield which may result from its very low solubility in the reaction mixture. The catalyst is employed in a catalytic proportion. The optimal proportion of catalyst to be employed is variable over a wide range, and may be determined by the desired reaction rate, reactor design, whether the reaction is to be carried out batchwise or continuously, and other such factors well known to those skilled in the art of catalytic reaction processes.

In general, the catalytic proportion may be down to the 0.01 % level in the event relatively pure starting materials are employed based on the weight of citral reactant. The rate of the reaction appears to be independent of the amount of solid catalyst down to the proportion which serves to saturate the reaction mixture; in other words, the rate appears to depend on the dissolved catalyst and is not a heterogeneous reaction on the surface of the catalyst. Accordingly, an upper limit on the proportion of catalyst used may be that which will dissolve to saturate the reaction mixture. However, the maximum amount of catalyst within the meaning of a "catalytic proportion" is only governed by practical circumstances and may be several times the weight of the reactants present in the reaction mixture at a given time. Since the reaction involves 10 a substantially solid catalyst, adequate stirring or other means for attaining fluid movement should be provided to keep the catalyst in good contact with the reactants so that there is enough dissolved catalyst to attain a rapid rate of reaction. When the reactor vessel is a column packed with catalyst, the desired contact with a maximum proportion of catalyst is achieved by movement of the reactants through the column.

25 The mode of carrying out the process of the invention may be either batchwise or continuous. In the batchwise mode, the catalyst is stirred with the liquid reactants and at the end of the reaction it may be filtered out and the remaining solution separated to obtain the desired product, employing conventional techniques. It is economically advantageous to distill off the unreacted excess ketone (II) for recycle. To render the product pseudoionone more stable to distillation, it is preferred to remove the catalyst and to neutralize any that remains dissolved by addition of a weak acid such as carbon dioxide. Lithium hydroxide is particularly well adapted to removal at the end of the reaction by filtration, since it has very limited 30 solubility in the reaction product mixture.

The process of the invention may be carried out at a temperature of from about -20 °C. to about 240 °C. although the range of -10 °C. to 150 °C. is preferred. At the higher reaction temperatures the reaction times 35 will be shorter. Progress of the condensation may be followed by conventional analytical technique, such as by gas chromatograph analysis. The reaction period of the reaction is from 5 minutes to 100 hours or more, preferably from 30 minutes to 10 hours, depending on the reaction temperature and the reactivity of the starting compounds.

The process may be carried out at atmospheric or superatmospheric pressure, for example at 40 pressures of from 1 to 100 atmospheres. The pressure and temperature are chosen so that the reaction mixture is liquid.

The process may be carried out in the absence of solvents or in the presence of a solvent which is inert. The term "inert solvent" means a solvent for a reactant which does not enter into or adversely affect the desired course of the condensation. Of course, the stoichiometric excess of ketone preferably used in 45 the method of the invention may also function as a solvent for particular aldehydes.

Representative of other inert solvents are: dialkyl ethers such as di-n-butyl ether, aliphatic hydrocarbons such as ligroin, or aromatic hydrocarbons such as toluene or xylene. The solvent may be used in an amount which is about twice to five times by weight the sum of the weights of the starting components.

Since some of the product compounds formed by the method of the invention may be sensitive to air it 50 has proved to be advantageous to carry out the reaction while excluding air, for example under an atmosphere of nitrogen or argon.

Advantageously, the reaction mixture will be held at the reaction conditions until 90% or more of the citral has reacted.

In the continuous mode of carrying out the process of the invention, the catalyst may be placed in a 55 column or other vessel through which the mixed reactants are passed at such a rate and for such a time that, preferably, over about 90 % of the citral reacts. Then the effluent solution may be passed, optionally by way of a crude product storage vessel, to a recovery still wherein the excess ketone is stripped off for

possible recycle. The residual product is then preferably freed of dissolved catalyst by treatment with weak acid such as carbon dioxide, filtered free of any remaining solids, and then distilled to isolate the product.

The following examples describe the manner and process of the invention and set forth the best mode contemplated by the inventor for carrying out the invention but are not to be construed as limiting.

5

EXAMPLE 1

A mixture of 2.0 g citral (95%, 12.5 mmol), 15.0 g acetone (259 mmol) and 4.0 g lithium hydroxide monohydrate (95 mmol., 7.6 equiv.) was refluxed with stirring and samples taken for analysis at various times. The results are given in Table 1, below:

TABLE 1

Component	GC AREA % RESULTS					Final Product Oil
	30	98	148	198	273	
Diacetone alc.	13.2	11.0	9.4	9.6	12.4	9.0
Neral	15.4	7.2	3.4	2.3	--	--
Geranial	25.1	10.2	4.6	3.1	1.4	1.3
Pseudoionone	27.4	45.4	54.0	51.8	53.2	54.5

The mixture was filtered, the solids washed with acetone, and combined filtrates treated with carbon dioxide and then evaporated under vacuum. The residual yellow oil weighed 2.76 g and was found by GC analysis to contain 77.8 wt % pseudoionone, corresponding to a yield of 89.5 mole %.

Reduction of the amount of lithium hydroxide monohydrate to as low as 0.19 equivalents gave a comparably high pseudoionone yield, 87.0%. This indicates that the reaction is catalyzed by dissolved lithium hydroxide and the amount required is just enough to saturate the solution at reflux temperature.

Example 2

This example demonstrates the improvement obtained by using lithium hydroxide over the prior art aqueous sodium hydroxide.

40

Reaction A - lithium hydroxide:

A mixture of 4.0 g. citral (95%, 25 mmol), 15.2 g acetone (262 mmol, 10.5 equiv.) and 4.0 g lithium hydroxide monohydrate (95 mmol, 3.8 equiv.) was heated to reflux for 4 hrs. The crude oil, 5.7 g, contained 74.1 wt. % pseudoionone, corresponding to a yield of 87.7 mole %.

55

Reaction B - aqueous sodium hydroxide:

A mixture of 2.0 g. citral (95%, 12.5 mmol), 7.6 g acetone (132 mmol, 10.5 equiv.), 0.6 g 10% sodium hydroxide (1.6 mmol, 0.12 equiv.), and 1.4 g water was stirred at room temperature for 19 hours. The crude oil, 2.9 g, contained 64.7 wt % pseudoionone corresponding to a yield of 76.7 mole %.

Example 3

5 500 g citral (75%) and 2008 g acetone were heated at reflux (50 - 60° C.) in the presence of 5 g lithium hydroxide monohydrate until 1% citral remained. The crude oil was neutralized with 8% aqueous phosphoric acid, stripped of acetone, and washed with water and aqueous sodium bicarbonate to give an 85% molar yield of pseudoionone. The product contained 1% of isocitral aldol impurities as compared with 3% isocitral aldols in the prior art sodium hydroxide process.

10 Example 4

15 A mixture of 7.6 g citral (95%, 47.5 mmol), 18.0 g methyl ethyl ketone (250 mmol, 5.3 equiv.), 0.2 g lithium hydroxide monohydrate (4.8 mmol, 0.1 equiv.) and 1.0 g C₁₃ internal standard was refluxed with stirring for 5 hours. With a citral conversion of 97.5 %, the yield of methylpseudoionone was 85 mole %.

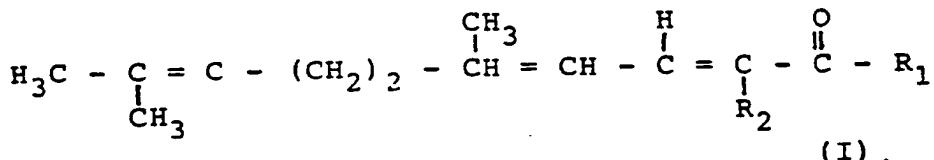
20 The relative isomer ratio was as follows:

	Isomer	Relative Percent
20	iso-methyl, beta-trans, cis	3.8
	n-methyl, beta-trans, cis	33.4
	iso-methyl, beta-trans, trans	5.0
	n-methyl, beta-trans, trans	57.8

25

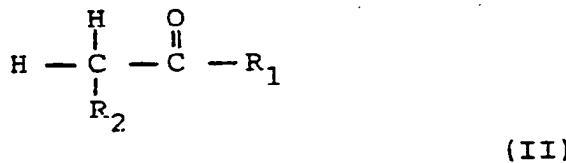
Claims

- 30 1. A method of preparing a pseudionone which comprises; condensing citral with a ketone in the presence of a catalytic proportion of lithium hydroxide.
2. A method of preparing a pseudoionone of the formula:-



40

45 wherein R₁ represents hydrocarbyl of from 1 to 25 carbon atoms, inclusive; R₂ independently is selected from the group consisting of hydrogen and aliphatic hydrocarbyl of 1 to 10 carbon atoms, inclusive; and R₁ and R₂ when taken together with the two adjacent carbon atoms to which they are attached are members of an alicyclic ring, which comprises; the condensation of citral with a ketone of the formula:-



55 wherein R₁ and R₂ have the meanings previously ascribed to them; in the presence of a catalytic proportion of lithium hydroxide.

3. The method of claim 2 where the ketone is acetone.
4. The method of claim 2 where the catalyst is lithium hydroxide monohydrate.

5. The method of claim 2 where the reaction mixture is passed through a column packed with the catalyst.
6. The method of claim 2 where the process is carried out continuously.
7. The method of claim 2 where the product mixture is filtered to remove solid lithium hydroxide and
5 then treated with carbon dioxide to convert dissolved lithium hydroxide to lithium carbonate.
8. The method of claim 2 wherein the reaction mixture is saturated with lithium hydroxide monohydrate.
9. The method of claim 2 wherein the mixture of citral and acetone is circulated through a column packed with lithium hydroxide monohydrate.
10. The method of claim 2 wherein the ketone is methylethylketone.
11. The method of claim 2 carried out under substantially anhydrous conditions.
10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Publication number:

0 295 361
A3

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

(21) Application number: 88102073.9

(51) Int. Cl.4: C07C 45/74 , C07C 49/203

(22) Date of filing: 12.02.88

(30) Priority: 16.06.87 US 62884

(43) Date of publication of application:
21.12.88 Bulletin 88/51

(84) Designated Contracting States:
DE FR GB IT NL

(86) Date of deferred publication of the search report:
24.01.90 Bulletin 90/04

(71) Applicant: Union Camp Corporation
1600 Valley Road
Wayne New Jersey 07470 - 2066(US)

(72) Inventor: Mitchell, Peter W. D.
106 Lancaster Road
Freehold New Jersey(US)

(74) Representative: Boeters, Hans Dietrich, Dr. et al
Boeters & Bauer, Patentanwälte
Thomas-Wimmer-Ring 14
D-8000 München 22(DE)

(54) Preparation of pseudoionones.

(57) A process is provided for the preparation of pseudoionones by the condensation reaction of citral with a ketone in the presence of lithium hydroxide catalyst.

EP 0 295 361 A3



European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number

EP 88 10 2073

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl.4)
A	EP-A-0 062 291 (BASF AG) * Whole document *	1-3,10	C 07 C 45/74 C 07 C 49/203
A	US-A-3 840 601 (P.S. GRADEFF) * Columns 3-6; examples *	1-3,10	
A	GB-A- 733 650 (S.I.D.A.) * Claims; example 4 *	1	
A	EP-A-0 216 151 (RUHRCHEMIE AG) * Claim 4 *	1	

TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl.4)			
C 07 C 49/00 C 07 C 45/00			

The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search	Date of completion of the search	Examiner	
THE HAGUE	26-10-1989	BONNEVALLE E.I.H.	
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document	



(4)

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 403/16		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/43254 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. November 1997 (20.11.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02249 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. Mai 1997 (02.05.97)		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, IL, JP, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 196 19 557.8 14. Mai 1996 (14.05.96) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT (DE/DE); D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): RHEUDE, Udo [DE/DE]; Wildentalstrasse 1, D-67166 Otterstadt (DE). HÖRCHER, Ulrich [DE/DE]; Brunhildestrasse 51, D-68199 Mannheim (DE). WELLER, Dietmar [DE/DE]; Schelmenzeile 72, D-67067 Ludwigshafen (DE). STROEZEL, Manfred [DE/DE]; Mühlweg 57, D-68549 Ilvesheim (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			

(54) Title: IMPROVED PROCESS FOR PRODUCING IONONES, ESPECIALLY β -IONONES(54) Bezeichnung: VERBESSERTES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON JONONEN, INSBESONDERE VON β -IONON

(57) Abstract

A process for the continuous production of α and/or β -ionones or homologous compounds by means of concentrated sulphuric acid at temperatures of 20 to 90 °C in the presence of organic solvents or diluents with cooling, and the subsequent halting of the reaction by the hydrolysis of the reaction mixtures with water or dilute sulphuric acid, in which the cyclization of the pseudo-ionones and the subsequent hydrolysis of the reaction mixture is performed in a practically adiabatic reaction in one or more successive reaction mixing pump(s) consisting of a rotational symmetrical mixing chamber formed by a peripheral wall and two faces and driven mixing rotor of a material unaffected by sulphuric acid, where the mixing chamber has at least one inlet for each component and an outlet for the reaction mixture and annular channels in fluid communication with each other in the faces, and the heat of reaction of both reactions is partly or fully evacuated with the aid of a downstream heat exchanger.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von α - und/oder β -Jonon oder homologen Verbindungen mittels konzentrierter Schwefelsäure bei Temperaturen von 20 bis 90 °C in Gegenwart von organischen Lösungs- oder Verdünnungsmitteln unter Kühlung und durch anschließendes Abbrechen der Reaktion durch Hydrolyse des Reaktionsgemisches mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man sowohl die Cyclisierung der Pseudojonone als auch die anschließende Hydrolyse des Reaktionsgemisches in jeweils einer praktisch adiabatischen Reaktion in einer oder mehreren hintereinander geschalteten Reaktionsmischpumpe(n) durchführt, die im wesentlichen aus einer aus einer Umgangswand und zwei Stirnwänden gebildeten rotationssymmetrischen Mischkammer und einem darin drehangetriebenen Mischorotor aus schwefelsäureinem Material besteht, wobei die Mischkammer mindestens eine Einlaßöffnung für jede Komponente und eine Auslaßöffnung für das Reaktionsgemisch und in den Stirnwänden strömungstechnisch miteinander verbundene ringförmige Kanäle aufweist, und daß man die Reaktionswärme beider Reaktionen jeweils mit Hilfe eines nachgeschalteten Wärmeaustauschers teilweise bzw. ganz abführt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Leitland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mal	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verbessertes Verfahren zur Herstellung von Jononen, insbesondere von β -Ionon

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von α - und/oder β -Jonon oder Homologen dieser Verbindungen durch Cyclisieren von Pseudojononen mittels konzentrierter Schwefelsäure in Gegenwart von organischen Lösungs- oder Verdünnungsmitteln und durch Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser.

Es ist bekannt, daß bei der Cyclisierung von Pseudojonon in Gegenwart von Säuren wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure ein Gemisch von α - und β -Jonon erhalten wird. Das Verhältnis der Mengen, in welchen diese Verbindungen entstehen, ist stark von den Bedingungen, unter denen die Reaktion stattfindet, abhängig.

Da sowohl α -Jonon als auch β -Jonon von großer technischer Bedeutung sind, hat es nicht an Versuchen gefehlt, ein möglichst vorteilhaftes Verfahren zu deren Herstellung zu entwickeln.

Besonders bewährt haben sich Verfahren zur Cyclisierung von Pseudojonon mit konzentrierter Schwefelsäure. Da diese Umsetzung stark exotherm verläuft, ist es sehr wichtig, die entstehende Reaktionswärme möglichst schnell abzuführen, um örtliche Überhitzungen zu vermeiden. Zu diesem Zweck wurden dem Reaktionsgemisch gemäß den bekannten Verfahren Verdünnungsmittel zugegeben. So werden beispielsweise gemäß den DE-PS 10 80 105 und 16 68 505 aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß sich bei der hier beschriebenen Verfahrensweise in den Reaktionsgefäßen relativ schnell Harze abscheiden, die den kontinuierlichen Betrieb stören.

Gemäß der IN-PS 77 225 wird die Umsetzung in Gegenwart von aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen wie Methylenchlorid, Ethylen-dichlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff bei Temperaturen von -10°C bis +10°C durchgeführt.

Gemäß der Beschreibung der DE-OS 15 68 108 ist dieses indische Verfahren nachteilig, da die aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffe mit Schwefelsäure Chlorwasserstoff abspalten, wodurch die verwendeten Apparate in kurzer Zeit korrodieren. Zur Vermeidung dieser Nachteile wird empfohlen, die Cyclisierung bei -25°C bis +10°C in einem Gemisch aus niedrig-siedenden Kohlen-

wasserstoffen und Chlorkohlenwasserstoffen durchzuführen. Nachteilig an beiden letztgenannten Verfahren ist, daß man die Reaktionstemperatur mit aufwendigen Kühlmitteln niedrig halten muß, um gute Jonon-Ausbeuten zu erzielen.

5

Weiterhin sind Verfahren bekannt, bei denen die beträchtliche Cyclisierungswärme durch Siedekühlung mit Flüssiggasen abgeführt wird. So arbeitet man gemäß dem Verfahren der DE-PS 16 68 496 mit flüssigem Schwefeldioxyd, dem Verfahren der DE-PS 16 68 505 mit Propan, Butan oder Isobutan und dem Verfahren der DE-PS 19 17 132 mit Methylchlorid und bei Temperaturen von -25°C bis Raumtemperatur, vorzugsweise Temperaturen unterhalb von +10°C.

Die gemäß diesen Verfahren erzielten Ergebnisse sind im allgemeinen recht gut. Nachteilig heran ist der große Aufwand, der nötig ist, um das bei der Reaktion verdampfte Gas wieder zu verflüssigen.

Aus der CS-PS 179 046, der SU-PS 458 540 und der SU-PS 547 445 sind ferner Verfahren zur Herstellung von β-Jonon bekannt, bei denen eine gute Durchmischung der Reaktanten und eine schnelle Wärmeabfuhr dadurch erreicht werden, daß man einen Dünnschichtreaktor verwendet. Nachteilig an den beiden letztgenannten Verfahren ist, daß man pro m² Dünnschichtfläche und Stunde nur etwa 3 bis 6 kg β-Jonon erhält, und daß somit eine Übertragung in den industriellen Maßstab zu riesigen Apparaturen führen würde. Nachteilig an dem Verfahren des tschechischen Patents ist, daß man zur Erzielung guter Ausbeuten bei Temperaturen zwischen 10 und 15°C arbeiten muß, wodurch wiederum teure Kühlmittel notwendig werden.

Bei allen bekannten Verfahren bildet sich immer ein Gemisch von α- und β-Jonon. Nach den DE-PS 10 80 105, 16 68 496 und 16 68 505 erhält man bei Reaktionstemperaturen von -20 bis 0°C bevorzugt β-Jonon, während bei Temperaturen von -10 bis 25°C der α-Jonon-Gehalt ansteigt.

Weiterhin ist aus EP 133 668 ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Jononen bekannt, bei dem man das Pseudojonon in einem unter den Reaktionsbedingungen bei 25 bis 65°C siedenden Kohlenwasserstoff unter intensiver Durchmischung und Siedekühlung durch teilweises oder vollständiges Verdampfen des Lösungsmittels so mit konzentrierter Schwefelsäure zusammenbringt, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches zwischen 25 und 65°C liegt und die 45 Verweilzeit bis zum Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser 0,05 bis 20 Sekunden beträgt. Nachteilig an diesem in kleinen An-

lagen sehr gut funktionierenden Verfahren ist, daß die Übertragung in großtechnischen Maßstab Schwierigkeiten bereitet.

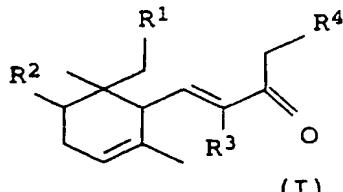
Schließlich ist aus EP 628 544 A1 ein Verfahren zur Herstellung von β -Ionon durch die mit Schwefelsäure katalysierte Cyclisierung von Pseudojonon in einem aus konzentrierter Schwefelsäure und einem mit Wasser im wesentlichen nicht mischbaren zweiten Lösungsmittel bestehenden zweiphasigen Lösungsmittelsystem bekannt, bei dem als zweites Lösungsmittel unter Druck stehendes flüssiges Kohlendioxid verwendet wird. Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß man unter sehr hohen Drucken und bei recht niedrigen Temperaturen arbeiten muß und daß der apparative Aufwand zur Durchführung des Verfahrens doch recht erheblich ist.

β -Jonon ist ein essentielles Vorprodukt für die technische Herstellung von Vitamin A. Ein hoher Gehalt an α -Jonon führt dabei zu einer Verminderung der Ausbeute. Reines α -Jonon und alkylsubstituierte Jonone dagegen sind begehrte Riechstoffe, in welchen ein höherer Gehalt an β -Jonon störend wirken würde.

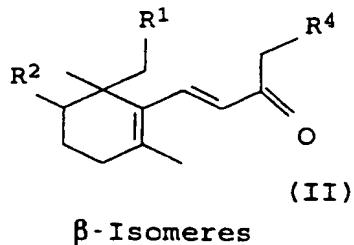
Es war daher die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem sowohl möglichst reines α -Jonon als auch möglichst reines β -Jonon oder aber alkylsubstituierte Jonone auch in industriellem Maßstab auf möglichst vorteilhafte Weise in hohen Ausbeuten und Raum-Zeit-Ausbeuten hergestellt werden können.

Gegenstand der Erfindung ist ein sehr vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von Jononen der allgemeinen Formeln I und II

30



35

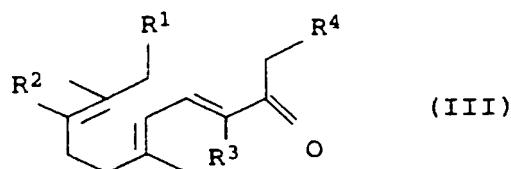
 α -Isomeres β -Isomeres

in denen R¹ bis R⁴ für H, -CH₃ oder -C₂H₅ stehen, durch Cyclisieren von Pseudojononen der allgemeinen Formel III

45

4

5



- 10 mittels konzentrierter Schwefelsäure bei Temperaturen von
 20 bis 90°C, vorzugsweise 35 bis 65°C, insbesondere 40 bis 60°C,
 in Gegenwart von organischen Lösungs- oder Verdünnungsmitteln un-
 ter Kühlung und durch anschließendes Abbrechen der Reaktion durch
 Hydrolyse des Reaktionsgemisches mit Wasser oder verdünnter
 15 Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man sowohl die
 Cyclisierung von Pseudojononen der Formel III als auch die
 anschließende Hydrolyse des Reaktionsgemisches in einer praktisch
 adiabatischen Reaktion in einer oder mehreren hintereinander ge-
 schalteten Reaktionsmischpumpe(n) durchführt, die im wesentlichen
 20 aus einer aus einer Umfangswand und zwei Stirnwänden gebildeten
 rotationssymmetrischen Mischkammer und einem darin drehange-
 triebenen Mischrotor aus schwefelsäureinem Material besteht,
 wobei die Mischkammer mindestens eine Einlaßöffnung für jede Kom-
 ponente und eine Auslaßöffnung für das Reaktionsgemisch und in
 25 den Stirnwänden strömungstechnisch miteinander verbundene ring-
 förmige Kanäle aufweist, und daß man die Reaktionswärme beider
 Reaktionen jeweils mit Hilfe eines nachgeschalteten Wärmeaustau-
 schers teilweise bzw. ganz abführt.
- 30 Eine als sogenannte Reaktionsmischpumpe für das erfindungsgemäße
 Verfahren geeignete Pump-Misch-Vorrichtung wird beispielsweise in
 der DE-A-42 20 239 beschrieben, welche durch Zitieren in diese
 Anmeldungen aufgenommen wird. Verschiedene Ausführungen solcher
 Reaktionsmischpumpen sind z.B von der Firma K-ENGINEERING,
 35 Sessinghausen 26, in 58 566 Kierspe, kommerziell erhältlich.
 Diese Vorrichtungen vereinigen in sich die Eigenschaften einer
 Pumpe, eines Mischers zur besonders effektiven Durchmischung so-
 wie des Reaktors und dies sowohl für die Cyclierung der Pseudo-
 40 Jonone der Formel III als auch für die anschließende Hydrolyse
 des Reaktionsgemisches. Hierdurch bedarf das erfindungsgemäße
 Verfahren eines sehr geringen apparativen Aufwandes.

Die Mischkammer dieser Reaktionspumpe besteht aus einem Lagerträ-
 ger und einem zylindrischen Einsatzelement mit einer den Mischor-
 45 tor über greifenden Umfangswand. In der Umfangswand von Reakti-
 onspumpe(n) 1 befinden sich je eine Einlaßöffnung für die Pseudo-
 Jononolösung und die konzentrierte Schwefelsäure, sowie eine

Auslaßöffnung für das Reaktionsgemisch und in der von Reaktionspumpe(n) 2 je eine Einlaßöffnung für das Reaktionsgemisch und Wasser, bzw. verdünnte Schwefelsäure sowie eine Auslaßöffnung für das Reaktionsgemisch, welches nach Abkühlung an dem nachgeschalteten Wärmeaustauschers in an sich bekannter Weise in die beiden Phasen getrennt und die organische Phase destillativ aufgearbeitet werden kann.

Als besonders günstig hat es sich erwiesen, die Eintrittsöffnungen der Reaktionspumpen in Richtung auf die Reaktionsmischkammer(n) düsenartig verjüngt zu gestalten, weil dadurch eine Art Saugeffekt entsteht.

Selbstverständlich müssen die Teile der Reaktionspumpe die mit dem Reaktionsgemisch in Berührung gelangen aus schwefelsäurestabiles Material gefertigt oder damit verkleidet sein. Als schwefelsäurestabiles Material seien Metalle bzw. Metallegierungen, wie Hastelloy, Titan oder Nickel; Kunststoffe, wie Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Polytetrafluorethylen (PFE), oder Oxidkeramik genannt.

Die technische Auslegung der Reaktionspumpen erfolgt in der Regel entsprechend den gewünschten Druckverhältnissen in der Mischkammer.

Im allgemeinen werden sowohl die Cyclisierung der Pseudojonone der Formel III als auch die anschließende Hydrolyse des Reaktionsgemisches bei Drucken von 1 bis 10 bar, vorzugsweise 1,5 bis 2,5 bar durchgeführt.

Die Verweilzeiten der Reaktionsgemische in den Reaktionspumpen werden von den eingestellten Zulaufmengen und der technischen Auslegung der Reaktionspumpen bzw. von der Drehgeschwindigkeit des Mischrotors bestimmt.

Zur Herstellung von α- bzw. β-Jonon durch Cyclisierung von Pseudojonon wird sowohl die Cyclisierung als auch die anschließende Hydrolyse des Reaktionsgemisches mit Verweilzeiten von 0,1 bis 10 Sekunden, vorzugsweise 0,5 bis 2 Sekunden durchgeführt.

Die Cyclisierung von Homologen des Pseudojonons, das heißt Jonen der Formel III, in der mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴ für -CH₃ oder -C₂H₅ stehen, erfordert allerdings längere Verweilzeiten. Insbesondere bei der Herstellung von Homologen von α- bzw. β-Ionon kann es daher von Vorteil sein, für jeden Reaktions-

schritt jeweils anstelle einer Reaktionspumpe zwei oder mehrere hintereinandergeschaltete Reaktionspumpen zu verwenden.

Die Verweilzeiten betragen beispielsweise für die Herstellung von 5 Methyl-Jononen je nach der Reaktionstemperatur etwa 0,2 bis 20 Sekunden, insbesondere 1 bis 4 Sekunden.

Die als Ausgangsverbindungen verwendeten Pseudojonone sind bekannte Verbindungen, die auf bekannte Weise erhältlich sind.

10

Die Konzentration der bei der Cyclisierung verwendeten Schwefelsäure kann zwischen 60 und 100 Gew.-% liegen. Vorzugsweise verwendet man 80 bis 98 Gew.-%ige, insbesondere 90 bis 96 Gew.-%ige Schwefelsäure. Pro Mol Pseudojonon verwendet man im allgemeinen 15 2 bis 10 Mol, vorzugsweise 2 bis 7 Mol, insbesondere 4-6 Mol Schwefelsäure. Bei Verwendung von 2 bis 3 Mol Schwefelsäure pro Mol Pseudojonon erhält man überwiegend α -Jonon, während man beim Einsatz von mehr als 5 Mol Schwefelsäure pro Mol Pseudojonon β -Jonon mit einem Gehalt von weniger als 2 % α -Jonon erhält.

20

Als Lösungsmittel kommen im wesentlichen aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe sowie aliphatische Chlorkohlenwasserstoffe in Betracht. Genannt seien insbesondere Pentan, Hexan, Heptan, Isopentan sowie Cyclohexan 25 oder Gemische hiervon. Von besonderem Vorteil ist es natürlich, solche Lösungsmittel zu verwenden, die unter Normalbedingungen bei Temperaturen zwischen 25 und 100°C sieden. Vorzugsweise verwendet man Hexan ($K_p=68,7^\circ\text{C}$).

30 Die Lösungsmittelmenge ist in weiten Grenzen variierbar. Die besten Ergebnisse erzielt man jedoch, wenn man mit Lösungen arbeitet, die das Pseudojonon in einer Konzentration von 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% enthalten.

35

Unmittelbar nach Beendigung der Cyclisierung wird das Reaktionsgemisch, das im allgemeinen eine Temperatur von 35 bis 65°C aufweist, in einem Wärmeaustauscher - je nach der Reaktionstemperatur - auf etwa 20 bis 60°C abgekühlt und dann zum endgültigen Abbruch der Reaktion in einer zweiten Reaktionspumpe, oder einer Reihe von Reaktionspumpen, mit Wasser verdünnt. Man verwendet in der Regel 1,5 bis 2,5 l Wasser pro kg Schwefelsäure.

45 Unmittelbar nach Verlassen der Hydrolyse-Reaktionspumpe(n) wird das Reaktionsgemisch, das im allgemeinen Temperaturen von etwa 35 bis 65°C aufweist, in einem weiteren Wärmeaustauscher auf Temperaturen von etwa 20 bis 60°C, vorzugsweise 30 - 50°C, ab-

gekühlt, dann in einem Phasentrenngefäß die wässrige Schwefelsäure-Phase von der erhaltenen Jononlösung abgetrennt und letztere in an sich bekannter Weise destillativ aufgearbeitet.

5 Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können α - und β -Jonon sowie Homologe davon auf technisch sehr einfache und vorteilhafte Weise in hoher Ausbeute und hoher Raumzeitausbeute hergestellt werden. Sowohl hinsichtlich der Anlagenkosten, des Platzbedarfs, des Energieverbrauchs, der Ausbeute und des Personalbedarfs ist
10 das erfindungsgemäße Verfahren hervorragend geeignet.

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren erläutern.

15 Beispiele 1-9

In einer Anlage, wie sie in dem beigefügten Verfahrensschema (vgl. Figur) schematisch dargestellt ist, wurde in einem Wärmetauscher W1 eine Mischung aus jeweils den aus der folgenden Tabelle (Tab1) ersichtlichen Mengen Pseudojonon (Psi) und Hexan (He) auf die in Tab.1 angegebene Temperatur T1 vorgekühlt und die gekühlte Mischung durch eine Vorrichtung zum Pumpen und Herstellen von Gemischen (im folgenden Reaktionspumpe P1 genannt) bei Drucken zwischen 1 und 10 bar und Verweilzeiten zwischen 0,1 und
20 10 Sekunden bei den aus Tab.1 ersichtlichen Temperaturen T 2 mit konzentrierter Schwefelsäure (Ss) der aus Tab.1 ersichtlichen Konzentration eingepumpt und intensiv vermischt und dadurch das Pseudojonon zu einem Gemisch der aus Tab.1 ersichtlichen Jonone umgesetzt. Sofort nach Verlassen der Reaktionspumpe 1 wurde ein
25 Teil der freigesetzten Wärme durch Abkühlen an dem Wärmetauscher W2 auf etwa 40°C (vgl. T3 in Tab.1) abgeführt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in eine zweite Vorrichtung zum Pumpen und Herstellen von Gemischen (im folgenden Reaktionspumpe P2 genannt) gesaugt, wo es bei Drucken von 1 bis 10 bar und Verweilzeiten
30 zwischen 0,1 und 10 Sekunden unter sehr gutem Vermischen mit vollentsalztem Wasser (veW) versetzt wurde. In einem nachgeschalteten Wärmetauscher W3 wurde die aufgetretene Reaktionswärme der Hydrolyse durch Abkühlen auf etwa 40°C weitgehend abgeführt. In einem nachgeschalteten Phasentrenngefäß wurde die verdünnte
35 Schwefelsäure von den erhaltenen Jononen abgetrennt.
40

In Tab.1 sind die im Rohaustrag enthaltenen Mengen an α - und β -Jonon (angegeben in Flächenprozenten, ermittelt durch Gaschromatographie) angegeben.

	Beispiele									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
5	Pseudojonon-Zulaufmenge [kg/h]	135	270	260	150	200	135	300	135	135
10	Hexan-Zulaufmenge [kg/h]	800	800	800	800	800	800	800	800	800
15	Schwefelsäure-Zulaufmenge [kg/h]	370	740	710	410	550	340	820	380	400
20	Schwefelsäure-Gehalt [Gew.-%]	93	93	95	95	95	98	95	91	84
25	Hydrolysewasser-Zulaufmenge [kg/h]	765	1500	1130	700	1000	765	1050	820	820
30	Betajonon-Gehalt im Rohaustrag [GC-F1.-%]	90,7	93,0	93,4	93,5	91,8	92,2	93,5	87,3	57,3
35	Alphajonon-Gehalt im Rohaustrag [GC-F1.-%]	3,0	1,9	1,2	1,4	1,5	0,6	1,2	5,2	36,1
40	Betajonon-Ausbeute [%]	81,0	82,0	85,5	84,7	81,9	77,5	82,6	79,5	n.b.
45	Temperatur T1 [°C]	10	-2	-3	12	5	5	-7	10	10
50	Temperatur T2 [°C]	47	54	59	50	59	52	59	49	42
55	Temperatur T3 [°C]	40	40	41	40	41	39	44	46	40
60	Temperatur T4 [°C]	52	52	61	57	58	58	64	47	42
65	Temperatur T5 [°C]	40	40	40	40	40	40	40	40	40

35

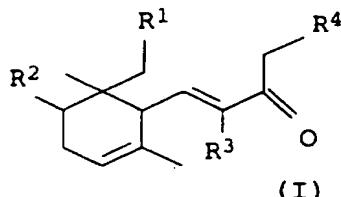
40

45

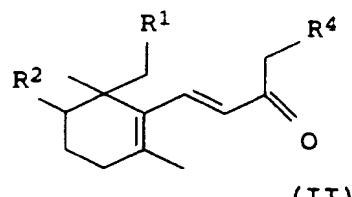
Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Jononen der
 5 allgemeinen Formeln I und II

10



(I)



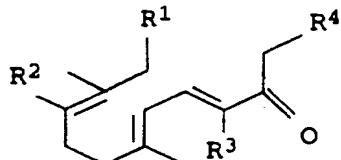
(II)

 α -Isomeres β -Isomeres

15

in denen R¹ bis R⁴ für H, -CH₃ oder -C₂H₅ stehen, durch Cyclisierung von Pseudojononen der allgemeinen Formel III

20



(III)

25

mittels konzentrierter Schwefelsäure bei Temperaturen von 20 bis 90°C in Gegenwart von organischen Lösungs- oder Verdünnungsmitteln unter Kühlung und durch anschließendes Abbrechen der Reaktion durch Hydrolyse des Reaktionsgemisches mit Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß man sowohl die Cyclisierung von Pseudojononen der Formel III als auch die anschließende Hydrolyse des Reaktionsgemisches in einer praktisch adiabatischen Reaktion in einer oder mehreren hintereinander geschalteten Reaktionsmischpumpe(n) durchführt, die im wesentlichen aus einer aus einer Umfangswand und zwei Stirnwänden gebildeten rotationssymmetrischen Mischkammer und einem darin drehangetriebenen Mischorotor aus schwefelsäureinem Material besteht,

35

40

45

wobei die Mischkammer mindestens eine Einlaßöffnung für jede Komponente und eine Auslaßöffnung für das Reaktionsgemisch und in den Stirnwänden strömungstechnisch miteinander verbundene ringförmige Kanäle aufweist, und daß man die Reaktionswärme beider Reaktionen jeweils mit Hilfe eines nachgeschalteten Wärmeaustauschers teilweise bzw. ganz abführt.

- 5 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man sowohl die Cyclisierung der Pseudojonone als auch die anschließende Hydrolyse des Reaktionsgemisches in einer Vorrichtung gemäß DE 42 20 239 durchführt.
- 10 3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Cyclisierung der Pseudojonone und die anschließende Hydrolyse des Reaktionsgemisches bei Drucken von 1 bis 10 bar, vorzugsweise 1,5 bis 2,5 bar durchgeführt wird.
- 15 4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung von α -bzw. β -Ionon die Cyclisierung von Pseudojonon und die anschließende Hydrolyse des Reaktionsgemisches mit Verweilzeiten von 0,1 bis 10 Sekunden, vorzugsweise 0,5 bis 2 Sekunden durchführt.
- 20 5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Cyclisierung der Pseudojonone der Formel III und die Hydrolyse des Reaktionsgemisches in Gegenwart von einem geeigneten aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff oder einem aliphatischen Chlorkohlenwasserstoff oder aber einem Gemisch der genannten Kohlenwasserstoffe oder Chlorkohlenwasserstoffe als Lösungs- oder Verdünnungsmittel durchführt.
- 25 6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Cyclisierung der Pseudojonone der Formel III und die Hydrolyse des Reaktionsgemisches in Gegenwart von Pentan, Hexan, Heptan oder Gemischen hiervon als Lösungs- oder Verdünnungsmittel durchführt.
- 30 7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man sowohl die Cyclisierung der Pseudojonone der Formel III als auch die anschließende Hydrolyse des Reaktionsgemisches bei Temperaturen von 35 bis 65°C durchführt.

11

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Cyclisierung der Pseudojonone der Formel III mit Schwefelsäure einer Konzentration von 60 bis 100 Gew.-% durchführt.

5

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Cyclisierung der Pseudojonone der Formel III mit Lösungen der Pseudojonone in den Lösungs- oder Verdünnungsmitteln durchführt, in denen die Konzentration der Pseudojonone 5 bis 95 Gew.-% beträgt.

10

15

20

25

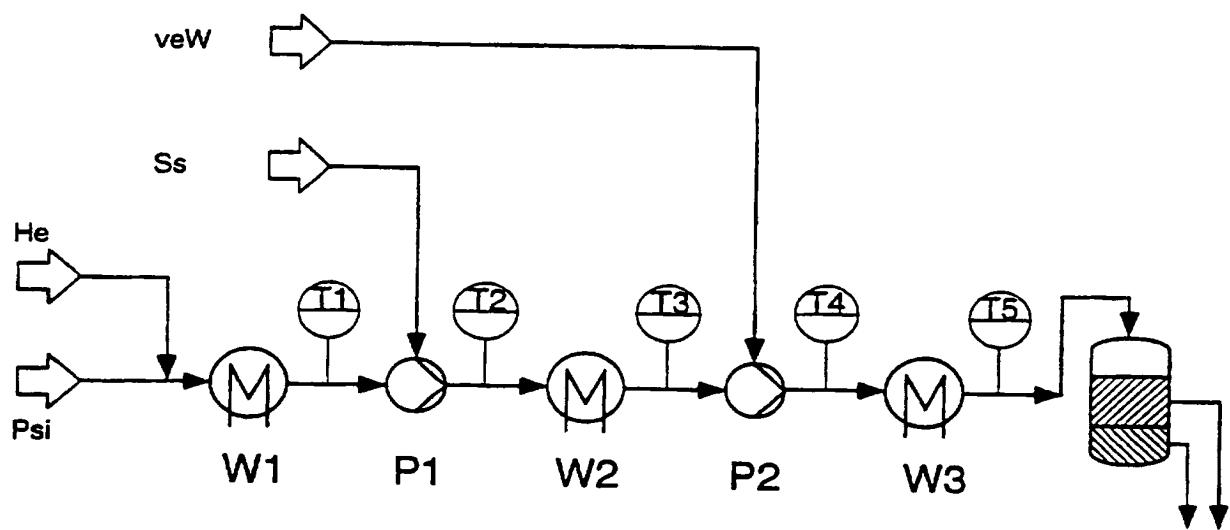
30

35

40

45

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/02249

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07C403/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 15 68 108 A (BASF AG) 5 February 1970 cited in the application see the whole document ---	1-9
Y	DE 42 20 239 A (BASF AG) 23 December 1993 cited in the application see the whole document ---	1-9
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 081, no. 7, 19 August 1974 Columbus, Ohio, US; abstract no. 037679, KUWATA T ET AL: "Continuous manufacture of methyl ionone in high yields" XP002034701 see abstract & JP 49 000 172 - (HASEGAWA, T., CO., LTD.) 5 January 1974 ---	1-9

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *'E' earlier document but published on or after the international filing date
- *'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *'Z' document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

8 July 1997

Date of mailing of the international search report

15.07.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonnevalle, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

EP 97/02249

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 083, no. 1, 7 July 1975 Columbus, Ohio, US; abstract no. 010527, LEBEDEV I M ET AL: ".beta.-Ionone" XP002034702 see abstract & SU 458 540 - (USSR) 30 January 1975 -----</p>	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/02249

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1568108 A	05-02-70	NONE	
DE 4220239 A	23-12-93	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02249

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07C403/16

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 15 68 108 A (BASF AG) 5.Februar 1970 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-9
Y	DE 42 20 239 A (BASF AG) 23.Dezember 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-9
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 081, no. 7, 19.August 1974 Columbus, Ohio, US; abstract no. 037679, KUWATA T ET AL: "Continuous manufacture of methyl ionone in high yields" XP002034701 siehe Zusammenfassung & JP 49 000 172 - (HASEGAWA, T., CO., LTD.) 5.Januar 1974 ---	1-9
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
8.Juli 1997	15.07.97
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Bonnevalle, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

EP 97/02249

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 083, no. 1, 7.Juli 1975 Columbus, Ohio, US; abstract no. 010527, LEBEDEV I M ET AL: ".beta.-Ionone" XP002034702 siehe Zusammenfassung & SU 458 540 - (USSR) 30.Januar 1975 -----	1-9

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02249

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1568108 A	05-02-70	KEINE	
DE 4220239 A	23-12-93	KEINE	